

UNIVERSITÉ DE PARIS

— ★ —
ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1907-1908.

N° 15.

SUR

QUELQUES CORPS A FONCTIONS SIMPLES

DE LA SÉRIE

de l'Octane (2 Ethyl 4 Méthyl pentane)

ET LEURS DÉRIVÉS IMMÉDIATS

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 18 Juillet 1908

PAR

PAUL-ALFRED CATTART

Pharmacien de 1^{re} Classe

Licencié ès-Sciences

Lauréat (ter) de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lille
Ex Interne des Hôpitaux de Lille

JURY

} MM. BÉHAL, Président.
MOUREU, Professeur.
DELEPINE, Agrégé.

LILLE

DELEMAR & DUBAR, IMPRIMEURS

Rue de Lens, 12 ter

—
1908

UNIVERSITÉ DE PARIS

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1907-1908.

N° 15.

SUR

QUELQUES CORPS A FONCTIONS SIMPLES

DE LA SÉRIE

de l'Octane (2 Ethyl 4 Méthyl pentane)

ET LEURS DÉRIVÉS IMMÉDIATS

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 18 Juillet 1908

PAR

PAUL-ALFRED CATTART

Pharmacien de 1^{re} Classe

Licencié ès-Sciences

Lauréat (1^{er}) de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lille

Ex Interne des Hôpitaux de Lille

JURY

MM. BÉHAL, Président.

MOUREU, Professeur.

DELÉPINE, Agrégé.

LILLE

DELEMAR & DUBAR, IMPRIMEURS

Rue de Lens, 12 ter

1908

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O.   I.
BOUCHARDAT, Assesseur.   I.
E. MUSSON, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT,   I...	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O   I....	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ,   I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT,   I...	Pharmacie galénique.
GAUTIER,   I.....	Chimie minérale.
RADAIS,  I.....	Cryptogamie.
BÉHAL,   I.....	Chimie organique.
PERROT,  I.....	Matière médicale.
COUTIÈRE,  I.....	Zoologie.
BERTHELOT,  I.....	Physique.
GRIMBERT,  I.....	Chimie biologique.
MOUREU,   I.....	Pharmacie chimique.
LEBEAU,  I.....	Toxicologie.

Professeurs honoraires :

MM. MARCHAND,  I ; JUNGFLEISCH,   I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET,  I.	MM. GUÉRIN,  I.
DELÉPINE,  I.	GUÉGUEN,  I.
TASSILLY,  I.	LUTZ,  I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ,  I	Chimie générale.
COUSIN,  A.....	Chimie analytique.
PELTRISOT,  A.....	Micrographie.
MOURLOT,  A.....	Physique.
BARTHELAT,  I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. VALEUR,   A.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX,  I.

A

MONSIEUR A. BÉHAL

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,
PHARMACIEN DES HOPITAUX.

Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux attachement.

MEIS ET AMICIS

SUR

QUELQUES CORPS A FONCTIONS SIMPLES

de la série de l'Octane (2 Ethyl 4 Méthyl pentane)

ET LEURS DÉRIVÉS IMMÉDIATS

INTRODUCTION

Bien que nous connaissions actuellement un certain nombre de corps se rattachant directement aux divers carbures saturés en C⁸, il faut bien convenir que même en se bornant aux fonctions simples, leur histoire est loin d'être complète. Ceci n'a somme toute rien de surprenant si l'on songe au nombre considérable d'individus théoriquement prévus dans un groupe qui compte déjà 18 isomères pour la seule fonction carbure saturé (abstraction faite encore, des isomères stéréo chimiques).

Comme il arrive généralement, les corps connus dans les séries qui nous occupent, sont pour la plupart soit des produits naturels, soit des produits dérivés de ceux-ci. Nous en connaissons bien d'autres dont l'origine est purement synthétique, mais ils sont eux-mêmes peu nombreux comme nous le verrons tout à l'heure.

A part la série de l'octane normal maintenant assez complète, les autres ne sont connues que par un nombre très restreint de représentants et leur étude systématique n'en a jamais été faite. Aussi m'a-t-il semblé intéressant d'utiliser les méthodes que la chimie organique met actuellement à notre disposition pour tenter cette étude dans un cas particulier. J'ai réussi jusqu'à un certain point, montrant ainsi pratiquement, la facilité relative avec laquelle on peut, en partant d'un corps unique convenablement choisi, arriver, par des réactions commodes, et d'un

emploi avantageux, à l'obtention de la plupart des termes d'une même série répondant aux différentes fonctions simples.

Tel est l'objet de ce travail que je diviserai en deux parties :

1^o *La Première* comprend l'histoire brièvement résumée des principaux termes à fonction simple connus jusqu'à présent dans la série des divers carbures en C^8H^{18} et se rattachant par la similitude de leurs fonctions aux dérivés que j'ai obtenus.

2^o *La Deuxième Partie* comprend mes travaux personnels et se subdivise elle-même en deux chapitres.

a) *Dans le Premier* j'expose les méthodes qui m'ont servi pour obtenir le terme initial en C^8 dont j'ai dérivé tous les autres : l'acide *Ethylisobutylacétique* ou 2 *Ethyl 4 méthyl pentanoïque*. Ces méthodes m'ayant donné comme produit intermédiaire, un acide bibasique nouveau, l'acide *Ethylisobutylmalonique* ; j'ai cru bon de faire de ce corps une étude un peu détaillée et j'ai préparé un certain nombre de ses dérivés immédiats.

b) *Dans le Second Chapitre*, je montre de quelle façon par les méthodes ordinaires, j'ai pu avec de bons rendements préparer successivement en partant de l'acide, quelques sels et quelques éthers ; le chlorure, l'amide, l'anilide et le nitrile ; l'alcool primaire et l'aldéhyde correspondants et enfin le carbure saturé qui se trouve à la base de cette série le 2 *Ethyl 4 Méthylpentane*.

Notre travail entrepris sous la direction de Monsieur le Professeur Béhal a été exécuté en partie dans le laboratoire de Toxicologie de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris et en partie dans notre propre laboratoire. En le terminant, nous tenons à exprimer à M. le Professeur Béhal tous nos sentiments de gratitude, pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner au cours de nos recherches, pour les conseils qu'il nous a donnés si volontiers, chaque fois que nous avons eu recours à lui, comme pour la façon dont il a su nous rendre attrayante l'étude de la chimie organique.

Nous n'oublierons pas non plus, Monsieur Sommelet, Pharmacien des Hôpitaux, dont l'expérience nous a parfois été

d'un aide précieux, qu'il veuille bien accepter ici tous nos remerciements. Merci également à notre confrère et ami Léon Danjou, Directeur de la Droguerie Centrale du Nord pour toutes les facilités de travail que nous lui devons et qui nous ont permis de terminer heureusement nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE

Comme on l'a vu au cours de l'Introduction qui précède le nombre des dérivés connus dans la série des différents octanes n'est pas bien grand ; nous allons les passer successivement en revue, en commençant par les hydrocarbures qui sont actuellement au nombre de huit.

1^o L'OCTANE NORMAL $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^6-\text{CH}_3$. — Ce corps existe à l'état naturel dans les pétroles, ou on le trouve dans les portions appelées *ligroïnes* lesquelles sont en majeure partie formées de carbures en C^7 et en C^8 .

On l'a également préparé synthétiquement, c'est ainsi que Riche (1) l'a obtenu par la calcination de l'acide sébacique avec la baryte. Schorlemmer (2) le prépare par la méthode classique de Wurtz en faisant réagir le sodium sur l'iodure de butyle normal ; il l'obtient également dans l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'iodure $\text{CH}_3-\text{CHI}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ dérivé du methylhexylcarbinol (3). Zincke (4) fait réagir l'amalgame de sodium sur l'iodure d'octyle normal et l'obtient dans cette réaction Paterno et Peratoner (5) faisant réagir l'eau sur le produit résultant de l'action du chlorure de titane sur le zinc éthyle

(1) *Lieb. Ann. Ch.* t. CXVII p. 265.

(2) *Lieb. Ann. Ch.* t. CLXI p. 280.

(3) *Lieb. Ann. Ch.* t. CXLVII p. 227, t. CLII p. 152 et t. CLXI p. 281.

(4) *Lieb. Ann. Ch.* t. CLII p. 15.

(5) *D. Ch. G.*, t. 22 p. 467.

isolent l'octane normal des produits de la réaction. Enfin Béhal et Sommelet (1) le signalent comme se formant dans l'action du magnésium sur l'iodeure d'octyle secondaire.

C'est un liquide bouillant vers 125° , exactement $125^{\circ}46$ d'après Thorpe (2), sa densité D_4^0 est de 0,71883. Le chlorure normal correspondant est connu, c'est un corps bouillant à $179^{\circ}5-180^{\circ}5$ (3).

2^o Le DIMÉTHYL 2.5. HEXANE SYMÉTRIQUE (DIISOBUTYLE)

$\text{CH}^3-\text{CH}(\text{CH}^3)-(\text{CH}_2)^2-(\text{CH}^3)\text{CH}-\text{CH}^3$ a été préparé successivement par Wurtz (4) dans l'action du sodium sur l'iodeure d'isobutyle; par Schorlemmer (5) dans l'action d'un mélange d'iodeure d'isoamyle et d'iodeure d'isopropyle sur le sodium; et enfin par Kolbe (6), qui l'a obtenu par l'électrolyse d'une solution alcaline d'acide isovalérianique.

C'est un liquide bouillant à $108^{\circ}5$ [$108^{\circ}53$, Thorpe (7)], sa densité est de 0,7135 à 0° (8), de 0,7088 d'après Williams (9) et de 0,71110 (9) d'après Thorpe (10).

Schorlemmer (11) en a préparé et décrit le chlorure.

3^o LE 3 MÉTHYL HEPTANE

$\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}(\text{CH}^3)-(\text{CH}_2)^2-\text{C}^2\text{H}^5$. Se prépare par l'action du sodium sur $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}(\text{CH}^3)\text{CH}_2\text{I}$ mélangé en quantité équimoléculaire avec $\text{C}^3\text{H}_7\text{I}$ c'est-à-dire sur un mélange d'iodeure de propyle et d'iodeure de méthylbutyle (12). Ce corps est un liquide bouillant à $110^{\circ}-120^{\circ}$ $D_{16}^0 = 0,7075$. Il est doué du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^0 = 6^{\circ}28$ à 16° (13).

(1) *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXXI (1904) p. 302.

(2) *Chem. Soc.* t. XXXVII p. 217.

(3) ZINCKE, *Lieb. Ann. Ch.* t. CLII p. 4.

(4) *Lieb. Ann. Ch.* t. XCVI p. 365.

(5) *Lieb. Ann. Ch.* t. CXLIV p. 188.

(6) *Lieb. Ann. Ch.* t. LXIX p. 261.

(7) *Chem. Soc.* t. XXXVII p. 219.

(8) KOPE, *Lieb. Ann. Ch.* t. XCV p. 336.

(9) *Chem. Soc.* t. XXXV p. 125.

(10) THORPE, *Loc. cit.*

(11) *Lieb. Ann. Ch.* t. CXLIV p. 190.

(12) M^{lle} I. WELT, *Ann. Chim. Phys.* [7] t. VI p. 121.

(13) M^{lle} I. WELT, *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XI (1884), p. 1180.

4^o LE 4 MÉTHYL HEPTANE $\{CH^3 - (CH^2)^2\}_2 = CH(CH^3 - A$ été obtenu par Latham Clarke (1) en passant par la série suivante de transformations. acétylacétate d'éthyle, méthylpropylcétone, méthylpropylcarbinol, iodo 2 pentane ; éther amylacétylacétique, amylacétone (méthyl 4 heptanone 2) ; réduction par Na et H O en présence d'éther, obtention du méthyl 4 heptanol qui traité par HI à 100° donne le méthyl 4 iodo 2 heptane, ce dernier réduit en sol alcoolique par Zn et HCl donne le carbure cherché. C'est un liquide incolore, inodore, mobile bouillant à 118°.

5^o LE DIMÉTHYL 3 4 HEXANE

$CH^3 - CH^2 - CH(CH^3) - (CH^3)CH - CH^2 - CH^3$ a été préparé par Norris et Green (2) en faisant réagir le sodium sur le bromure de butyle secondaire c'est un corps bouillant à 116°-116°2 sous 750 mm. $D_4^{20} = 0,7332$. $D_4^{25} = 0,7165$.

6^o L'HÉXAMÉTHYL ETHANE $(CH^3)_3C - C(CH^3)_3$. — Obtenue par L. Henry (3) dans l'action de l'aldéhyde acétique sur le dérivé magnésien du bromure de butyle tertiaire. Ce corps est solide et se présente sous forme de lamelles barbelées d'odeur piquante, très volatiles : PF = 103°-104° PE = 106°-107°.

7^o Joignons a ces carbures d'origine synthétique deux octanes isomères bouillant l'un a 119°5, l'autre a 124°-125° ; isolés l'un et l'autre des pétroles d'Amérique (4). Leurs dérivés chlorés ont respectivement pour point d'ébullition 164°-166° et 173 -174°.

Si des carbures nous passons aux alcools, nous trouvons décrits les isomères suivants :

1^o L'OCTANOL NORMAL : $CH^3 (CH^2)^6CH OH$. — Ce produit existe dans la nature sous forme d'éther acétique ou il accompagne le butyrate d'hexyle dans l'essence des fruits d'Héra-

(1) *D. Ch. G.*, t. **40** p. 352-355, (1907).

(2) *Ann. Ch. Journ.*, t. **26**, p. 293-318.

(3) *C. R.*, t. CXLII p. 1075.

(4) MABERY et HUDSON, *Am. Ch. Journ.*, t. **19** p. 255.

cleum Spondylium (1) (2) et d'*Héracleum Giganteum* (3) son éther butyrique existe d'après Renesse (4) dans les fruits de *Pastinaca sativa*.

Bouveault l'a préparé par sa méthode de réduction par le sodium en partant de l'acide caprylique correspondant extrait du beurre de coco (5). C'est un liquide bouillant à 195°5 D = 0,8375 à 0°, sa phényluréthane fond à 69° (6), Bouveault et Wahl en ont préparé et décrit l'éther nitrique (7).

Bouveault en a également préparé l'éther acétique (8).

2° LE MÉTHYL HEXYLCARBINOL OU OCTANOL 2.

CH³ — CHOH — C⁶H¹³. A d'abord été obtenu par Bouis (9) dans l'action de la potasse sur l'acide ricinoléique. Il a été étudié depuis successivement par Moschnin (10), Dachauer (11), Schorlemmer (12) et Stadeler (13). Son point d'ébullition d'après Kahlbaum est de 178°5 sous 760 mm. D₄²⁰ = 0,8193. Oxydé il donne naissance à la méthylhexylkétone et en poussant plus loin a un mélange d'acide acétique et caproïque.

Bloch a essayé d'en préparer la phénylurethane, mais il n'a pu y parvenir (14).

3° LE MÉTHYLDIPROPYLCARBINOL OU 4 MÉTHYL HEPTANOL 4

CH³ — COH = (C³H⁷)₂. — A été préparé et décrit par Gortalow et Saytzev (15). C'est un liquide bouillant à 161°5 D = 0,82479 à 20°

(1) ZINCKE *Lieb. Ann. Ch.* t. CLII p. 1.

(2) MÖSLINGER, *Lieb. Ann. Ch.* t. CLXXXV p. 26.

(3) ZINCKE et FRANCHIMONT, *Ann. D. Ch. G.* t. 4 p. 822.

(4) *Lieb. Ann. Ch.* t. CLXVI p. 80.

(5) *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXIX (1903) p. 787 et t. XXXI (1904) p. 670 et 673.

(6) BLOCH *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXXI (1904) p. 50.

(7) *Bull. Soc. Chim.* t. XXIX (1903) p. 647.

(8) BOUVEAULT et BLANC, *loc. cit.*

(9) C. R. t. XXXIII p. 141.

(10) *Lieb. Ann. Ch.* t. LXXXVII p. 411.

(11) *Lieb. Ann. Ch.* t. CVI p. 269.

(12) *Lieb. Ann. Ch.* t. CXLVII p. 222.

(13) *Jahr. üb die Fortsch der Chem.* (1 57) p. 359.

(14) BLOCH *Loc. cit.*

(15) *Journ. f. prakt. Ch.* [2] 33, p. 204.

4^o LE 3 ETHYL HEXANOL 4—C²H⁵ ≡ CH — CHOH — C²H⁵, — A été obtenu par Winogradow (1) dans l'action du zinc-éthyle sur le bromure de bromacétyle c'est un corps bouillant à 164^o-166^o.

5^o LE DIÉTHYLPROPYLCARBINOL OU 3 ETHYL HEXANOL 3 (C²H⁵)²≡COH—C³H⁷, — A été préparé par Butlerow (2) dans l'action du zinc éthyle sur le chlorure de butyryle; c'est un liquide bouillant à 160^o 5.

6^o LE MÉTHYL 4 ETHYL 3 PENTANOL 3 OU DIETHYLISOPROPYLCARBINOL. (CH³)² ≡ CH — COH — (C² H⁵)², — A été obtenu par Grigorowitch et Paulow dans l'action du zinc éthyle sur le chlorure d'isobutyryle (3) c'est un liquide bouillant entre 159^o 5 et 161^o sous 750^{mm} D = 0.8463 à 0^o.

7^o LE 2. 4. 4. TRIMÉTHYLPENTANOL 2 OU ISODIBUTOL. (CH³)³≡C—CH²—COH≡(CH³)² de Butlerow a été préparé par ce chimiste en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur l'iodhydrate de diisobutylène (4).

8^o L'OXYOCTANE PRIMAIRE OU DISOBUTYLHYDRATE de Williams, liquide bouillant à 179-180^o.

9^o L'OXYOCTANE SECONDAIRE, isomère du précédent, liquide bouillant à 160-163^o. Obtenu par le même auteur en même temps que le précédent. dans l'action successive du chlore et de l'acétate d'argent sur le diisobutyle et saponification ultérieure de l'éther acétique obtenu (5)

10^o Enfin pour clore cette série, nous ajouterons L'HYDRATE DE CAPRYLÈNE de Clermont (6) et

11^o LE MÉTHYLHEXYLCARBINOL OU 2 MÉTHYL HEPTANOL 6 CH³ — CHOH — (CH²)³ — CH ≡ (CH³)² obtenu par M^{lle} I. Welt (7) en réduisant l'acétone correspondante.

(1) *Lieb. Ann. Ch.* t. CXC1 p. 449.

(2) *Zcit. für Ch. von BEILSTEIN*, (1865), p. 615. *Journ. f. prakt Ch.* t. 39 p. 44.

(3) *℥* t. 23 p. 469.

(4) *Lieb. Ann. Ch.* t. CLXXXIX p. 53.

(5) *Chem. Soc.* t. XXXV p. 127.

(6) *Zeit. für Ch. von BEILSTEIN*, (1868), p. 492 et (1869), p. 727.

(7) *Ann. Chim. Phys.* (7) t. VI p. 185.

Si des alcools nous passons aux aldéhydes, le nombre des dérivés connus se restreint beaucoup, c'est ainsi que nous ne connaissons actuellement que les corps suivants se rattachant à cette fonction.

1° L'OCTANAL 1 OU ALDÉHYDE OCTYLIQUE NORMALE obtenue par Schimmel et Cie dans l'oxydation de l'alcool correspondant. Trillat l'a également préparée de la même façon mais suivant un *modus operandi* différent (1). Bouveault et Wahl l'ont obtenue en partant du nitrooctylène obtenu lui-même par condensation du nitrométhane et de l'œnanthol; ce nitrooctylène, réduit par le zinc et l'acide acétique donne l'oxime de l'aldéhyde qui est un corps bouillant à 120° sous 10^{mm} et fondant à 56°. On peut, de cette oxime, isoler l'aldéhyde (2). Blaise l'a préparée par la décomposition de l'acide α oxypélargonique (3). C'est un corps bouillant à 81° sous 32^{mm} (Blaise); à 60°-63° sous 10^{mm} (Schimmel) $D_{15} = 0,827$ (Schimmel); l'oxyme fond à 56° (Bouveault et Wahl); à 58°-59° (Blaise); la semicarbozone fond à 101° (Blaise) et l'acétal diéthylique bout à 221°-223° (Blaise)

2° LE MÉTHYLAL 4 HEPTANE a été obtenu par Behal et Sometet (4) en partant de l'éthoxyméthène 4 heptanol 4.

C'est un liquide bouillant à 159°-161°. $D_0 = 0,8464$. $D_{15} = 0,8347$.

L'oxime est liquide et bout à 126° sous 47^{mm}.

La semicarbazone fond à 100°-101°.

3° L'ÉTHYLISOBUTYLACÉTALDÉHYDE a été obtenue par Sometet (5) dans l'action de l'acide oxalique sur l'éthylisobutylethoxyméthyl carbinol. C'est un liquide bouillant à 154°-155°, sa semicarbazone fond à 97°-98° 5.

(1) *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXIX, 1903 p. 41.

(2) *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXIX 1903 p. 647.

(3) *Bull. Soc. Chim.* [3] T. XXXI p. 354 et 492.

(4) *Bull. Soc. Chim.* [3] T. XXXI 1904 p. 306.

(5) *Recherche sur les Éthers oxygènes à fonction complexe*, p. 74. Thèse Paris 1906

Le nombre d'acides connus en $C^8 H^{16} O^2$ est plus considérable c'est ainsi qu'ont été décrits :

1° L'ACIDE CAPRYLIQUE NORMAL n. OCTANOÏQUE

$CH^3(CH^2)^6-CO^2H$. — Ce corps existe sous forme de glycéride dans le beurre de coco (1) et dans le fromage de Limbourg (2). On le rencontre sous forme d'éthers éthyliques et amyliques dans les différentes huiles de fûsel (3), J. Houben (4) l'a signalé dans l'essence de Rue allemande. On l'obtient dans les produits de la distillation sèche de l'acide oléique (5) et dans l'oxydation de l'alcool octylique normal (6). Moureu et Delange l'ont préparé synthétiquement en hydrogénant l'acide acétylénique correspondant (7). Pratiquement on l'extrait du beurre de coco.

C'est un corps solide fondant à $16^{\circ}5$. Bouillant à $236^{\circ}-237^{\circ}$ sa densité = $0,9270$ à 0° . On en connaît le sel de sodium qui cristallise anhydre (8). Le sel de calcium qui cristallise avec une molécule d'eau, le sel de baryum et les sels de zinc, de cuivre, de plomb et d'argent (Zincke, Renesse).

Cahours et] Demarçay en ont décrit l'éther méthylique liquide bouillant à $192^{\circ}-194^{\circ}$ [95° sous 25^{mm} (9)] et l'éther éthylique qui bout à $207^{\circ}-208^{\circ}$. Ce dernier corps a été décrit également par Renesse (10). Gartenmeister (11) en a préparé et décrit les éthers propylique, (n butylique, heptylique et octylique.

Le chlorure d'acide correspondant est connu également, c'est un liquide bouillant à 83° sous 15^{mm} (12).

(1) LERCH, *Lieb. Ann.*, t. XLIX p. 214. FEHLING, *Lieb. Ann. Ch.* t. LIII p. 399.

(2) ILJENKO LASKOWSKY, *Lieb. Ann. Ch.* t. LV p. 85.

(3) ROWNY, *Jahr üb die Fortschr der Chem.* (1852) p. 499., WETERHILL id. (1853) p. 441, FEHLING, id. (1853) p. 441, PERROT, *Lieb. Ann. Ch.*, t. CV p. 64. FISCHER, *Lieb. Ann. Ch.* t. CXVIII p. 315.

(4) J. HOUBEN, *D. Ch. G.* t. XXXV. p. 3587-3593.

(5) GOTTLIEB, *Lieb. Ann. Ch.* t. LVII p. 63.

(6) ZINCKE, *Lieb. Ann. Ch.* t. CLII p. 9.

(7) *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXIX 1903 p. 663.

(8) SPIRIDONOW, *Ж* t. 19 p. 652.

(9) GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXIX 1903 p. 1120.

(10) *Lieb. Ann. Ch.* t. CLXXI p. 382.

(11) *Lieb. Ann. Ch.* t. CCXXXIII p. 246.

(12) KRAFT et KÖNIG, *D. Ch. G.* t. 23, p. 2384

L'amide est également connue, c'est un corps blanc cristallisé P. F. = 105°-106° et P. E. = 200° (déc.) (1). (Felletar (2) donne 110° pour le P^l de fusion). Guérin a préparé la combinaison de cet acide avec la tetrachloro-hydroquinone (3) c'est un corps cristallisé fondant à 74°.

2° L'ACIDE DIPROPYLACÉTIQUE OU PROPYL 2 PENTANOIQUE $C^3H^7-CH(C^3H^7)CO^2H$ a été décrit par Burton (4). C'est un liquide bouillant à 219°. D = 0,9215. Son sel de calcium cristallise avec 2 molécules d'eau. Furth (5) l'a obtenu en décomposant par la chaleur l'acide dipropylmalonique, et il en a préparé le sel d'argent.

3° L'ACIDE ETHYLBUTYLACÉTIQUE OU HEPTANE 7 CARBONIQUE $C^2H^5-CH(C^4H^9)-CO^2H$ a été obtenu par Raupenstrauch en oxydant l'alcool correspondant (6). Cet auteur en a préparé les sels d'argent et de baryum, ces deux sels sont amorphes et le sel de baryum présente la propriété d'être plus soluble à froid qu'à chaud.

4° L'ACIDE β METHYL HEXANE δ CARBONIQUE OU 2 ETHYL 4 MÉTHYL PENTANOIQUE. $CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH(C^2H^5)CO^2H$. — A été préparé par Guye et Jeanprêtre (7) en partant de l'éther éthylisobutylacetylacétique obtenu lui même suivant la méthode de Wislicenus et Conrad. C'est un liquide bouillant à 219°-220° (H = 729 mm) D¹⁵ = 0,906.

Les auteurs en ont préparé le chlorure d'acide et l'anilide. Le premier de ces corps est un liquide PE = 165°-172°, le second est un corps blanc cristallisé fondant à 77° 78°.

5° L'ACIDE $\beta\beta$ DIMETHYL PENTANE δ CARBONIQUE $(CH^3)_2C\equiv CH^2-CH\begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}$ — a été obtenu par Butlerow dans l'oxydation de l'isodibutol. C'est un liquide bouillant à 215° (8).

(1) HOFMANN, D. Ch. G. t. 15 p. 983 et t. 17 p. 1408.

(2) *Jahr. üb. d. Fortsch. der Chem.* (1868) 624.

(3) GUÉRIN, *loc. cit.*

(4) *Ann. Ch. Journ.* t. 3 p. 389.

(5) *Mon. f. Ch.* t. IX p. 319.

(6) *Mon. f. Ch.* t. VIII p. 115.

(7) *Bull. Soc. Chim.* (3) t. XIII 1895 p. 183.

(8) *Lieb. Ann. Ch.* t. CLXXXIX p. 70.

Le sel d'argent en a été préparé.

6° L'ACIDE $\beta\gamma$ DIMÉTHYL PENTANE α CARBONIQUE
 $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$. — A été préparé par
Crossley et Perkin-junior (1). Liquide bouillant de 230° à 232°.
On connaît le sel d'argent correspondant.

7° ACIDE $\beta\beta\gamma$ TRIMÉTHYLBUTANE γ CARBONIQUE OU PENTAMÉTHYL
PROPIONIQUE. $\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}_2\text{H}$. — Obtenu par Geuther
et Frölich (2) dans l'action de CO sur un mélange d'éthylate et
d'acétate de sodium à 200° : PE = 210°-230°.

8° L'ACIDE ISOOCÉTYLIQUE de WILLIAMS (3) PE. 218°-220° dont on
connaît le sel d'argent et le sel de magnésie. Ce dernier cristal-
lise avec 2 molécules d'eau.

9° Enfin, pour terminer citons encore l'ACIDE β HEXYLACÉTIQUE,
donné comme bouillant à 232°-234° (4).

Quant aux Nitriles. La littérature est encore moins abondante
que pour les aldéhydes et je n'ai trouvé comme mentionné
que le dérivé normal qui bout à 198°-200° (5).

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

La préparation de l'acide Ethylisobutylacétique qui nous a
servi de point de départ peut se faire de différentes façons.
L'espoir, d'ailleurs justifié, de rendements meilleurs m'a fait
préférer la méthode de Conrad et Bischoff à celle de Wislicenus
et Conrad qui, nous l'avons vu tout à l'heure, a servi à Guye et
Jeanprêtre pour l'obtention du même acide dont ils ont effleuré
l'étude.

(1) *Chem. Soc.* t. LXXIII p. 49

(2) *Lieb Ann. Ch.* t. CCII p. 373.

(3) *Chem. Soc.* t. XXXV p. 428.

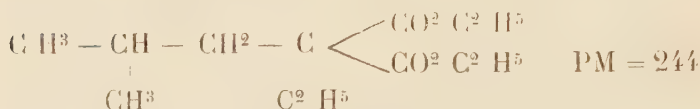
(4) *D. Ch. G.* t. 16. 789.

(5) *Jahr. üb. die Fortsch. der Ch. m.* (1868) p. 634. et *D. Ch. G.*, t. 17
p. 1440 et 1920

Indépendamment d'une commodité plus grande dans les opérations, la synthèse de notre acide à partir du malonate d'éthyle, nous a permis d'isoler un acide bibasique nouveau, l'acide éthylisobutylmalonique ; nous en avons profité pour faire une étude assez complète de ce corps et en préparer un certain nombre de dérivés.

Nous allons passer ces corps successivement en revue en suivant l'ordre de leur obtention.

ETHYLISOBUTYL MALONATE D'ÉTHYLE



Ce corps s'obtient de la façon suivante :

Dans un ballon de 2 litres surmonté d'un bon réfrigérant ascendant on introduit 300 gr. d'alcool absolu dans lequel on dissout 23 gr. de sodium (1 atome) puis dans la solution d'éthylate ainsi préparée, on verse peu à peu une molécule (160 gr.) de malonate d'éthyle ; il se précipite rapidement sous forme gélatineuse, le dérivé sodé du malonate incomplètement soluble dans ces conditions. Après une demi-heure de chauffage, on ajoute peu à peu dans le mélange un peu plus d'une molécule de bromure d'éthyle, soit 115 gr. environ. Il est bon de refroidir légèrement au début et de maintenir le liquide en agitation, car la réaction s'effectue avec une certaine violence. Il se forme rapidement un dépôt de bromure de sodium qui augmente peu à peu au fur et à mesure que progresse la substitution, Après 6 à 8 heures de chauffage, le dépôt de bromure n'augmente plus et quelques gouttes du contenu du ballon agitées avec un peu d'eau ne donnent plus qu'une coloration rose à peine sensible avec la phtaléine du phénol, indice d'une réaction complète.

A ce moment on renverse le réfrigérant, et l'on distille l'alcool. Le contenu du ballon est alors versé sur de la glace pilée, le bromure de sodium se dissout et l'éthylmalonate d'éthyle formé se rassemble sous forme d'une couche huileuse

qu'on sépare par décantation. On entraîne avec un peu d'éther ce qui peut rester de produit dans les eaux mères. On réunit les liqueurs éthérées que l'on dessèche sur le sulfate de soude anhydre puis le chlorure de calcium, et l'on distille l'éther au bain-marie.

L'éthylmalonate d'éthyle restant dans le ballon est à son tour rectifié et donne après deux distillations de 155 à 165 gr. (théor. 198) d'éther éthylmalonique bouillant complètement entre 206°-207° ce qui correspond à un rendement de 87 % en moyenne. Nous avons fait ainsi un certain nombre d'opérations dont les produits ont été réunis.

La deuxième substitution s'effectue de la même façon que la première en partant de 198 gr. d'éther éthylmalonique, de 23 grammes de sodium et de 137 gr. de bromure d'isobutyle (le chlorure réagit mal).

L'opération ne présente aucune difficulté si ce n'est que la substitution se fait un peu plus lentement que dans le premier cas et demande de 10 à 12 heures de chauffage pour être complète.

Le produit de la réaction est séparé et purifié comme il vient d'être dit et l'on obtient, avec un rendement de 75 à 78 %, de l'éthylisobutylmalonate d'éthyle dans un état de pureté suffisant pour les opérations subséquentes.

J'ai trouvé avantage à rectifier ce dernier produit dans le vide.

J'ai parfois interverti l'ordre des substitutions en commençant par la substitution isobutylée. J'ai pu constater qu'il n'y avait là aucun avantage, au contraire, l'opération m'a paru plus lente à s'effectuer.

L'éthylisobutylmalonate d'éthyle est un liquide incolore, d'odeur particulière peu agréable, peu mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans les divers solvants organiques. Il bout à 239°-240°.

$D_4^{20} = 0,9798$

$D_4^{15} = 0,9695$

$n(15^{\circ}) = 1,43128$

Réfr. moléc.

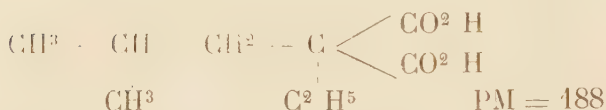
Calculée 65.353,

Trouvée = 65,18

Combustion. — Substance 0 gr. 2736; CO₂ = 0 gr. 6398; H₂O = 0 gr. 2438; soit, en centièmes:

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ²⁴ O ⁴
Carbone	63,77	63,93
Hydrogène	9,90	9,84

ACIDE ETHYLISOBUTYLMALONIQUE



L'acide éthylisobutylmalonique s'obtient par saponification de l'éther précédent.

Une molécule d'éther (244 gr.) est traitée par deux molécules et demie de potasse caustique en solution dans l'alcool à 95°. La saponification commence assez brusquement mais elle n'est complète qu'après 5 ou 6 heures. L'opération une fois terminée, l'alcool est chassé par distillation et la solution limpide additionnée d'eau distillée et neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique est traitée par une solution moyennement concentrée de chlorure de calcium.

Le sel de chaux de l'acide éthylisobutylmalonique, qui prend naissance par double décomposition, étant fort peu soluble se précipite et le liquide se prend en masse. On essore à la trompe, on lave et l'on sèche le produit.

Le rendement en éthylisobutylmalonate de calcium varie entre 82 et 94 % de la quantité théorique (je reviendrai plus loin sur la cause de ces écarts). Ce sel est délayé dans un peu d'eau et décomposé par la quantité théorique d'acide chlorhydrique ajouté peu à peu de façon à éviter tout échauffement. L'acide éthylisobutylmalonique se sépare, on le rassemble avec de l'éther sulfurique et les eaux mères sont épuisées à trois ou quatre reprises par le même dissolvant. Finalement, les liqueurs éthérées sont réunies et desséchées convenablement, puis distillées au bain marie pour séparer l'éther.

L'acide reste dans le ballon sous forme d'un liquide sirupeux qui, transvasé dans une capsule et abandonné dans le vide sur l'acide sulfurique, ne tarde pas à se prendre en masse. On soumet cette masse à l'essorage, pour séparer les cristaux d'acide du liquide sirupeux qui les imprègne, liquide sur la nature duquel je reviendrai tout à l'heure.

Les cristaux qui sont déjà sensiblement incolores sont recueillis et soumis à des recristallisations soit dans l'éther de pétrole, ou dans le chloroforme, soit dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, soit tout simplement dans l'eau.

On obtient ainsi des petits cristaux légers parfaitement incolores qui sont l'acide cherché.

L'acide éthylisobutylmalonique fond exactement à 103°. C'est un corps très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme, peu soluble dans l'éther de pétrole (1). Sa solubilité dans l'eau déterminée par acidimétrie est de 2,91 0/0 à 15°.

Son poids moléculaire déterminé par acidimétrie a été trouvé de 187,5. Substance 0 gr. 2114. Soude N/10 22 cc. 55. PM calculé = 188.

Combustion. — Substance 0 gr. 3416; CO₂ = 0 gr. 7187. H₂ O = 0 gr. 2758; soit en centièmes:

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ₄
C	57,36	57,44
H	8,97	8,51

ETHYLISOBUTYLMALONATE DE MÉTHYLE



L'éthylisobutylmalonate neutre de méthyle a été obtenu en faisant passer à froid un courant d'HCl sec dans une solution de l'acide dans l'alcool méthylique en excès. Après 24 heures de

(1) Par éther de pétrole nous entendons le produit passant à la distillation entre 40° et 70°

contact, on jette la masse dans l'eau et l'on neutralise avec du bicarbonate de potasse qui s'empare de l'acide chlorhydrique. L'éther formé surnage la couche aqueuse, on le recueille par décantation, et on le sèche.

Deux distillations fractionnées permettent de l'obtenir pur avec un rendement de 58 %.

Ce corps est un liquide incolore, rappelant beaucoup par son aspect l'éther éthylique $PE = 223^{\circ}\text{--}224^{\circ}$ $D_4^{20} = 1,0211$ $D_4^{15} = 1,0100$

Combustion. — Substance 0 gr. 2898; $CO_2 = 0$ gr. 6484; $H_2O = 0$ gr. 2421; soit en centièmes.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{20}O^4$
C	61,01	61,11
H	9,29	9,26

A coté de ces deux éthers j'ai préparé un certain nombre de sels de l'acide éthylisobutylmalonique. Une remarque faite au cours de mes recherches sur la facilité d'obtention et la netteté avec laquelle cristallisent quelques sels acides, m'a engagé à préparer un certain nombre de ceux-ci parce qu'ils m'ont semblé constituer de bons moyens d'identifier l'acide correspondant.

Je décrirai successivement ainsi, les sels neutres, de sodium, de calcium, de baryum, de cuivre et d'argent, et parmi les sels acides, ceux de sodium de calcium, et de baryum.

ÉTHYLISOBUTYLMALONATE ACIDE DE SODIUM



Ce corps s'obtient facilement en saturant exactement par de la soude, 2 grammes d'acide dissous dans un peu d'eau puis ajoutant encore 2 grammes d'acide à la solution neutralisée. Le produit est évaporé dans le vide et repris par l'alcool à 50° chaud. La solution filtrée, abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche et sur l'acide sulfurique, laisse déposer peu à peu des petits cristaux aiguillés, qui sont formés d'éthylisobutylmalonate acide de sodium.

Ce sel cristallise avec 2 molécules d'eau qu'il perd un peu au-dessus de 100°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Analyse. — Substance = 0 gr. 2664; perte à l'étuve à 105° 0 gr. 0,0390, $\text{SO}^4 \text{Na}^2 = 0 \text{ gr. } 0,071$; soit en centièmes.

	Calculé pour
Trouvé	$\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Na} \text{H} + 2 \text{H}^2 \text{O}$
$\text{H}^2 \text{O} \dots$ 14,63	14,63
$\text{SO}^4 \text{Na}^2$) 28,94	28,86

ETHYLISOBUTYLMALONATE NEUTRE DE SODIUM



Ce sel s'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution aqueuse de 3 grammes d'acide éthylisobutylmalonique exactement saturée par de la soude, le résidu repris par de l'alcool à 60° chaud, donne après filtration une liqueur limpide qui par évaporation lente abandonne de très petites paillettes cristallines, très solubles dans l'eau, moins dans l'alcool et qui sont constituées par l'éthylisobutylmalonate neutre de sodium.

Ce sel cristallise avec une molécule d'eau qui n'est éliminée qu'à l'étuve vers 120°.

Analyse: Substance 0 gr. 2585. $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ 0 gr. 1483; soit en centièmes :

	Calculé pour
Trouvé	$\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Na}^2 + \text{H}^2 \text{O}$
$\text{SO}^4 \text{Na}^2 \dots$ 57,36 o/o	56,80 o/o

ETHYLISOBUTYLMALONATE ACIDE DE CALCIUM



Ce sel s'obtient en ajoutant à une quantité déterminée de sel neutre la quantité d'acide exactement calculée, le tout est repris par l'eau chaude qui dissout rapidement le mélange. La solution

concentrée et filtrée abandonne par le refroidissement des petits cristaux aciculaires incolores qui constituent l'éthylisobutylmalonate acide de calcium.

Ce sel cristallise avec deux molécules d'eau.

Analyse : Substance 0 gr. 3188. $\text{SO}^4 \text{Ca} = 0,0902$. Perte à l'étuve 0 gr. 0482 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Ca} \frac{1}{2} \text{H} + 2 \text{H}^2 \text{O}$
$\text{SO}^4 \text{Ca}$	28,29 o/o	27,98 o/o
$\text{H}^2 \text{O}$	15,14 o/o	14,81 o/o

ETHYLISOBUTYLMALONATE NEUTRE DE CALCIUM



Nous avons préparé ce sel par double décomposition entre le sel neutre de sodium et le chlorure de calcium, les deux corps étant en solution dans l'eau. Il se forme immédiatement un volumineux précipité blanc constitué par le produit cherché.

L'éthylisobutylmalonate neutre de calcium est un corps blanc confusément cristallin sous le microscope, à peine soluble dans l'eau.

Il cristallise anhydre.

Analyse : Substance 0 gr. 3874. $\text{SO}^4 \text{Ca}$ 0 gr. 2344 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Ca}$
$\text{SO}^4 \text{Ca}$	60,50	60,17

ETHYLISOBUTYLMALONATE ACIDE DE BARYUM



Nous avons obtenu ce sel d'une façon analogue à celle qui nous avait donné le sel correspondant de sodium. En saturant 2 gr. d'acide par l'eau de baryte, puis en ajoutant encore 2 gr. d'acide et évaporant le tout.

Le résidu de l'évaporation est repris par l'eau bouillante, la

solution filtrée abandonne alors par refroidissement des petits cristaux formés par de l'éthylisobutylmalonate acide de baryum. Ce corps cristallise avec 2 molécules d'eau qu'il perd à 120°. Il est assez soluble dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide.

Analyse : Substance 0 gr. 3624. Perte à l'étuve à 120°
0 gr.0444 $\text{So}^4 \text{Ba}$ 0 gr. 1450
soit en centièmes.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Ba}^{1/2} \text{H} + 2 \text{H}^2 \text{O}$
$\text{H}^2 \text{O}$	12.26	12.35 0/0
$\text{So}^4 \text{Ba}$. . .	40.01	39.90

ETHYLISOBUTYLMALONATE NEUTRE DE BARYUM



Ce sel s'obtient en évaporant à sec le produit résultant de la saturation de l'acide par l'eau de baryte. Quoiqu'un peu soluble dans l'eau, on peut encore l'obtenir par double décomposition entre le sel de sodium et le chlorure de baryum à condition d'opérer en solutions pas trop diluées.

C'est une poudre cristalline blanche, comportant une molécule d'eau de cristallisation comme le montre l'analyse suivante.

Analyse : Substance 0 gr. 1696 $\text{So}^4 \text{Ba} =$ 0 gr. 1168
soit en centièmes.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Ba} + \text{H}^2 \text{O}$
$\text{So}^4 \text{Ba}$	68.86	68.32

ETHYLISOBUTYLMALONATE DE CUIVRE



Quand on mélange en quantités équivalentes une solution de sulfate de cuivre dans l'eau et une autre solution aqueuse d'éthylisobutylmalonate neutre de sodium; à froid, la liqueur reste limpide et si l'on attend, il se forme au bout de 24 heures et parfois plus, de petits sphérocristaux d'un beau vert, qui

grossissent peu à peu et finissent par s'agglomérer en masses mamelonnées; le liquide se décolore progressivement au fur et à mesure que le sel se dépose et finit par devenir complètement incolore.

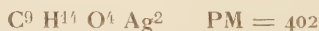
A chaud, au contraire, la solution précipite immédiatement et les mêmes sphérocristaux prennent naissance, plus petits et plus pâles.

Le corps qui se précipite ainsi n'est autre chose que l'éthylisobutylmalonate de cuivre, corps d'un beau vert, à peu près complètement insoluble dans l'eau.

Analyse : Substance 0 gr. 2165 ; Cu O = 0 gr. 0687, soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour
		C ⁹ H ¹⁴ O ⁴ Cu
Cu. O. . . .	31,72	31,84

ETHYLISOBUTYLMALONATE D'ARGENT



Ce corps se prépare en mélangeant en quantités équivalentes une solution aqueuse d'acide éthylisobutylmalonique saturée exactement par de la soude pure et une solution de nitrate d'argent. Il se forme immédiatement un précipité blanc constitué par l'éthylisobutylmalonate d'argent.

C'est un corps blanc, amorphe, insoluble dans l'eau et noircissant à la lumière.

Analyse : Substance 0 gr. 1454 ; Argent 0 gr. 0782, soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ⁴ Ag ²
Ag.	53,77	53,73

CHLORURE DE L'ACIDE ETHYLISOBUTYLMALONIQUE



Aous avons utilisé, pour préparer ce corps, l'action du chlorure de thionyle sur l'acide.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant terminé lui-même par un tube renfermant du chlorure de calcium on introduit 20 gr. d'acide (1/10^e environ de molécule) et peu à peu 52 gr. (4/10 moléc.) de chlorure de thionyle. On chauffe au bain-marie pendant 5 heures. A ce moment la réaction peut être considérée comme terminée, et le poids du ballon que l'on vérifie de temps en temps pour s'assurer de la marche de l'opération, ne diminue plus sensiblement.

On introduit le contenu du ballon préalablement refroidi dans un ballon à distillation fractionnée réuni à un bon réfrigérant et l'on distille dans le vide. L'excès de chlorure de thionyle est entraîné dans la trompe, et le chlorure d'acide commence à distiller vers 93°, sous 33^{11.10}. On recueille ainsi jusqu'à 98° environ 20 grammes de chlorure d'acide, qu'une deuxième rectification permet d'obtenir bouillant à peu près à point fixe. (Rendement 65 0/0).

C'est un liquide incolore, d'odeur particulière, fumant à l'air et s'altérant rapidement à l'air humide.

Ce corps est soluble dans le benzène et dans l'éther.

Son point d'ébullition est de 96°-97° sous 33 mm.

<i>Analyse :</i>	Substance	0,3454	Ag Cl = 0,4509
			Calculé pour
	Trouvé		C ⁹ H ¹⁴ O ² Cl ²
Cl	32,28		31,55

DIAMIDE DE L'ACIDE ETHYLISOBUTYLMALONIQUE



J'ai préparé ce corps en faisant réagir le gaz ammoniac sur le chlorure d'acide en solution dans le benzène. Voici comment il convient d'opérer :

Dans 60 gr. de benzène on dissout 6 gr. de chlorure d'acide éthyl-isobutylmalonique, et l'on fait passer dans cette solution convenablement refroidie, un courant de gaz ammoniac bien desséché; il est bon d'évaser l'extrémité du tube qui sert à amener

le gaz ammoniac pour éviter son obstruction. Il se dépose rapidement un mélange formé de chlorhydrate d'ammoniaque et d'amide. Quand le gaz ammoniac cesse d'être absorbé, on interrompt l'opération et l'on essore la masse ou encore tout simplement l'on fait évaporer le benzène employé. Le résidu de l'évaporation est épuisé par l'eau qui dissout le chlorhydrate d'ammoniaque et l'amide qui reste étant insoluble dans ce véhicule est alors essorée et desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique. On la redissout à chaud dans un mélange d'alcool absolu (2 p.) et de benzène (1 p.) et cette solution filtrée abonde par refroidissement le produit sous forme de petits cristaux qu'une seconde recristallisation permet d'obtenir tout à fait pur.

L'amide de l'acide éthylisobutylmalonique se présente sous la forme de petits cristaux blancs, aiguillés, fondant à 193° , mais qui commencent déjà à se sublimer vers 120° .

Ce corps est bien soluble dans l'alcool et l'éther, il est à peine soluble dans le benzène et complètement insoluble dans l'eau.

Analyse : (Carbone et hydrogène).

Substance = 0 gr. 1807. CO_2 = 0 gr. 3872. $\text{H}^2 \text{O}$ = 0 gr. 1598.

Dosage d'azote : Substance = 0 gr. 1425. Vol. d'azote = 18 cc. 6.

H = 758. t. = 17° .

soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{18} \text{O}^2 \text{Az}^2$
C.....	57.98	58.06
H.....	9.82	9.68
Az.....	15.08	15.05

DIANILIDE DE L'ACIDE ETYLISOBUTYLMALONIQUE



Ce corps s'obtient en faisant réagir le chlorure d'acide sur l'aniline, les deux corps étant en solution benzénique.

Dans 30 gr. de benzène sec on dissout 5 gr. de chlorure

d'acide et l'on y verse peu à peu une solution de 8 gr. 25 d'aniline pure dans 30 grammes de benzène ; la réaction se fait très rapidement et il faut avoir soin de refroidir le ballon dans lequel se fait le mélange. Il se forme un abondant dépôt formé d'un mélange de chlorhydrate d'aniline et de la dianilide cherchée. On évapore le benzène ; on traite par l'eau pour éliminer le chlorhydrate d'aniline, et le résidu ne contenant plus que la dianilide est soumis à des recristallisations successives dans l'alcool fort jusqu'au moment où le point de fusion du produit reste fixe. Deux recristallisations sont nécessaires pour atteindre ce but.

On obtient ainsi la dianilide de l'acide éthylisobutylmalonique qui tout à fait pure se présente sous la forme de petits cristaux blancs, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et la ligroïne, insolubles dans l'eau. P. F. 197°.

Dosage d'azote : (Kjehldahl).

Substance = 0 gr. 2814, $\text{SO}^4 \text{H}^2 \text{N}$ saturé = 16 cc 7

(Carbone et hydrogène). Substance = 0 gr. 2175.

CO^2 = 0 gr. 5938. $\text{H}^2 \text{O}$ = 0 gr. 1510

soit en centièmes

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{21} \text{H}^{26} \text{O}^2 \text{Az}^2$
C	74.43	74.55
H	7.71	7.69
Az	8.30	8.28

En terminant ce chapitre je crois bon de signaler quelques difficultés qui m'ont arrêté un moment et qui ont trait à la préparation de l'acide éthylisobutylmalonique.

Il m'est arrivé parfois au cours de cette préparation d'obtenir un acide malonique qui s'obstinait à garder l'aspect d'un sirops et ne parvenait à cristalliser qu'au bout d'un temps plus ou moins long et toujours de façon fort incomplète. Dans chacune de nos préparations du reste nous avons toujours isolé par essorage de l'acide cristallisé, un liquide sirupeux qui dans certains cas était peu abondant. Ayant conservé ce liquide pro-

venant d'un certain nombre d'opérations et supposant avec juste raison, que ce produit de réaction très acide devait renfermer une quantité notable d'acide éthylisobutylmalonique; je l'ai distillé à feu nu pour isoler l'acide caprylique qui devait se former dans ce cas particulier suivant le mode habituel de décomposition des acides maloniques. J'ai ainsi obtenu un produit renfermant à côté d'une certaine quantité d'acide éthylisobutylacétique et de traces d'acide caproïque un produit neutre ou plutôt un mélange de produits neutres qu'il m'a été facile de séparer de l'acide à l'aide d'une solution de bicarbonate de potasse. L'effervescence due à la saturation du carbonate par l'acide une fois calmée, et tout l'acide ayant été entraîné dans la liqueur aqueuse; j'ai séparé, soit par des épuisements l'éther, soit par entraînement avec la vapeur d'eau, le produit neutre surnageant. Quant à la liqueur aqueuse, il m'a suffi de l'aciduler par HCl pour isoler l'acide caprylique qu'elle renfermait,

Le produit neutre soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite a fourni deux portions principales bouillant l'une vers 72°-74° et l'autre vers 80°-83° sous 20 mm indépendamment d'autres fractions sans point d'ébullition fixe.

Ces deux portions présentaient une odeur nettement différente; la seconde que je désignerai sous le nom de portion B présentait une odeur analogue à celle de l'éther éthylisobutylacétique que j'avais préparé d'autre part. Je tentai d'en faire la saponification par la potasse alcoolique. Cette opération réussit pleinement et le sel de potasse obtenu, décomposé par HCl mit en liberté un acide bouillant à 218°-220° de poids moléculaire égal à 143 (déterminé par acidimétrie) et qui semblait identique à l'acide éthylisobutylacétique obtenu d'autre part. Afin de compléter l'identification de ces deux acides, je les ai transformé tous deux en chlorures, puis en anilides, suivant les méthodes que je donne plus loin. J'ai ainsi obtenu deux anilides fondant respectivement à 78°-79° et qui mélangées conservaient le même point de fusion. Je crois qu'en présence de ces faits, aucun doute ne peut subsister sur l'identité des deux acides.

Quelle est dès lors l'origine de l'éther ainsi trouvé, elle est

fort simple, et se trouve dans une saponification incomplète de l'éther malonique, qui donne naissance à un composé mixte à la fois éther sel et sel potassique, dont l'acide chlorhydrique mettait en liberté l'acide éther



ce corps chauffé vers 180° se décompose, perd CO² et donne l'éther éthylique de l'acide éthylisobutylacétique; c'est en somme une réaction normale.

La première portion, qui je l'ai dit plus haut, présentait une odeur nettement différente de la seconde aurait pu me donner plus de travail pour en élucider la nature quand je fus mis sur la voie par le fait qu'ayant préparé en ce moment l'éthylisobutylacétonitrile, je fus frappé de la similitude que présentaient ces deux produits: même odeur et points d'ébullition très voisins. Un essai rapide de cette portion A, m'ayant montré la présence d'azote dans ce corps, je résolus d'en compléter l'identification d'abord, par un dosage d'azote, puis en essayant d'isoler l'acide correspondant au nitrile et de le caractériser comme je l'avais fait pour la portion B, mes essais réussirent pleinement et voici le chiffre trouvé pour la teneur en azote du produit étudié.

Substance : 0 gr. 1396. Azote = 14^{cc} H = 752, t = 14°, soit en centièmes :

Az. trouvé 11.39 0/0

Théorie 11.20 0/0

Le nitrile saponifié par la potasse (ce qui demande un certain temps) me donna un sel potassique dont il fut facile d'isoler l'acide. Ce dernier transformé en chlorure puis en anilide, aboutit à un produit qui, purifié convenablement, fondait à 78°. En mélange avec l'anilide obtenue à partir de l'acide éthylisobutylacétique, ce point de fusion n'ayant pas varié sensiblement, l'identification du produit m'a semblé faite.

Quelle est l'origine de ce nitrile? Il faut la chercher vraisemblablement dans une impureté du malonate d'éthyle employé, impureté qui n'est autre que le cyanacétate d'éthyle; ce corps qui bout d'ailleurs presque à la même température que le

malonate d'éthyle présente les mêmes propriétés que lui en ce qui concerne la faculté de substitution à l'hydrogène, à cette différence près, qu'il aboutit non pas à la formation d'un acide de la série de l'acide acétique, mais bien à celle du nitrile correspondant. Nous avons pu, du reste confirmer cette opinion en constatant la présence d'azote dans un échantillon qui nous restait de notre malonate d'éthyle.

Il semble même que la présence de ce cyanacétate d'éthyle dans le malonate ait une influence marquée sur la durée de la saponification, car elle devint moins longue quand j'usai d'un malonate d'éthyle pur pour mes opérations.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II

DÉRIVÉS DU 2 ETHYL 4 MÉTHYL PENTANE

Acide Ethylisobutylacétique.

2 Ethyl 4 Méthylpentanoïque



J'ai préparé ce corps en partant de l'acide éthylisobutylmalonique décrit dans le précédent chapitre et en le décomposant par la chaleur suivant la réaction bien connue.

L'opération s'effectue de la façon suivante :

Dans un ballon de Wurtz on introduit 100 grammes d'acide éthylisobutylmalonique, puis on relie le ballon à un bon réfrigérant et l'on chauffe au bain d'huile vers 190°. L'acide ne tarde guère à fondre, puis la décomposition commence, et il se dégage en abondance de l'acide carbonique, qui part en entraînant avec lui une petite quantité d'acide, que condense le réfrigérant,

Quand l'effervescence est calmée on élève la température et l'on distille l'acide formé ; il est préférable de faire la distillation à la même température en opérant sous pression réduite.

On recueille ainsi 70 grammes environ (Theor, 76,5) d'acide éthyliisobutylacétique qu'il suffit de rectifier une seconde fois soigneusement pour l'avoir tout à fait pur.

L'acide ainsi préparé se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, un peu épais, incristallisable même dans le chlorure de méthyle bouillant et doué d'une odeur caractéristique quoique assez faible.

Son point d'ébullition est situé à 129° sous 30 mm. et à 218°-219° sous H = 756 (Guye et Jeanprêtre donnent pour leur acide PE = 219°-220° sous H = 729°).

Sa densité est la suivante: $D_4^{20} = 0,91843$ $D_4^{15} = 0,90582$ (Guye et Jeanprêtre donnent 0,906 pour D^{15}).

Ce corps est fort peu soluble dans l'eau (0,15 o/o), par contre il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme.

Son indice de réfraction déterminé au réfractomètre de Pullfrich est de $n = 1,42455$, à 15° raie D.

Ce qui correspond à une réfraction moléculaire égale à 40,61. La théorie exigerait 40,632.

Combustion. — Substance = 0 gr. 3966; $\text{CO}_2 = 0$ gr. 9694; $\text{H}_2\text{O} = 0$ gr. 4168; soit en centièmes.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{16} \text{O}^2$
C	66,66	66,66
H	11,66	11,11

Ethyliisobutylacétate d'Ethyle



Ce corps se prépare en traitant par l'acide chlorhydrique sec une solution d'acide éthyliisobutylacétique dans l'alcool absolu.

Dans un ballon, on introduit 100 grammes d'acide caprylique (éthylisobutylacétique) et 150 grammes d'alcool absolu. On fait passer dans le liquide un courant d'acide chlorhydrique gazeux bien desséché, et l'on refroidit le ballon pendant l'opération. Quand le liquide est saturé d'HCl, on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps le contenu du ballon s'est divisé en 2 couches. On verse le tout dans 500 cc d'eau distillée et l'on agite, l'alcool non employé se dissout dans l'eau et l'éther formé vient surnager la couche aqueuse dont on le sépare par décantation. L'éther séparé est ensuite lavé avec une solution de bicarbonate de potasse, puis desséché sur le chlorure de calcium et finalement purifié par distillation fractionnée. On recueille ainsi dans une première opération 105 grammes d'éther bouillant de 175° à 185° et qu'une seconde rectification à la colonne de Lebel donne bouillant à 185°-186°.

Tout à fait pur ce corps bout à 185° sous 771 mm, c'est un liquide incolore, d'odeur spéciale, insoluble dans l'eau, soluble dans les divers dissolvants organiques.

$$D_{20} = 0,8773$$

$$D_{15} = 0,8657$$

$$n = 1,41365 \text{ à } 15^{\circ}$$

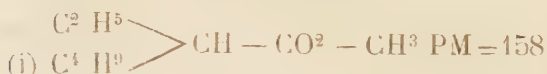
$$\text{Refr. moléculaire calculée} = 49,838$$

$$\text{Trouvée} = 49,61$$

Combustion: Substance 0 gr. 3162; CO² = 0 gr. 8072; H² O = 0 gr. 3323; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²
C	69,62	69,76
H	11,67	11,63

Ethylisobutylacétate de Méthyle



Ce corps se prépare exactement de la même façon que le précédent en remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool méthylique absolu.

10 gr. d'acide ont ainsi donné 7 grammes d'éther méthylque de l'acide éthylisobutylacétique, liquide incolore bouillant à 167°-168°.

$$D_4^{20} = 0,8968$$

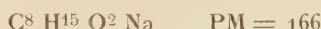
$$D_4^{15} = 0,8752$$

Combustion : Substance = 0 gr. 2136 ; CO² = 0,5340. H² O = 0 gr. 2198 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O ²
C.	68,18	68,35
H.	11,43	11,39

A côté de ces éthers, et comme pour l'acide éthylisobutylmalonique que j'ai décrit dans le chapitre précédent. J'ai préparé différents sels de l'acide éthylisobutylacétique et notamment ceux de sodium, de calcium, de baryum, de cuivre, d'argent et de plomb, que j'ai pu analyser; le sel de potassium et celui d'ammonium ont été préparés également mais pour des raisons que nous verrons plus loin je n'ai pu déterminer exactement leur composition.

Ethylisobutylacétate de sodium



Ce sel s'obtient en saturant exactement par de la soude pure une solution hydroalcoolique d'acide éthylisobutylacétique. La solution est évaporée au bain marie jusqu'à ce que son poids ne change plus et le sirop restant abandonné à lui-même se prend par le refroidissement en une masse de cristaux enchevêtrés.

N'ayant pu, faute d'un dissolvant convenable, isoler ces cristaux dans un état de pureté suffisant pour être fixé de façon précise par l'analyse sur le nombre de molécules d'eau de cristallisation qu'ils renferment. J'ai dû me borner à faire l'analyse du sel anhydre que j'obtiens en redissolvant le sel ci-dessus dans l'alcool fort filtrant et évaporant. Le résidu qui forme à l'étuve à 120° un sirop se prenant en masse par le refroidissement a été analysé et m'a donné les chiffres suivants correspondant assez exactement au sel anhydre. C⁸ H¹⁵ O² Na.

Analyse : Substance 0 gr. 6920 ; $\text{SO}^4 \text{Na}^2 = 0$ gr. 3056 et en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2 \text{Na}$
$\text{SO}^4 \text{Na}^2$	44,16	42,76

Etylisobutylacétate de potassium

Quelle qu'ait été ma façon d'opérer je n'ai pu amener à faire cristalliser le produit résultant de la saturation de l'acide éthyliisobutylacétique par le carbonate de potasse. On obtient lorsqu'on concentre la solution, une masse sirupeuse qui finit par prendre l'aspect et la consistance d'un savon mou. En desséchant le produit à l'étuve, on obtient une masse molle, qui durcit par le refroidissement mais qui est tellement hygrométrique que même dans ce cas je n'ai pu arriver à faire une analyse du produit qui m'ait donné satisfaction.

Ethyliisobutylacétate d'ammonium

Pour une autre raison, je n'ai pu déterminer non plus d'une façon quelque peu exacte, la composition de ce sel d'apparence très jolie, que j'ai obtenu de la façon suivante.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide Ethyliisobutylacétique de l'ammoniaque aqueuse, le mélange s'échauffe et par refroidissement se prend en une masse cristalline.

Il suffit de reprendre cette masse par de l'alcool fort bouillant et de filtrer la solution chaude pour obtenir par refroidissement des paillettes cristallines d'aspect micacé, qui constituent l'Ethyliisobutylacétate d'ammonium.

On essore le produit et on l'abandonne quelques jours sous une cloche sur de la chaux vive.

On ne peut le dessécher à l'étuve, ni même dans le vide, car dans ces conditions, l'ammoniaque se dégage peu à peu et il ne reste plus finalement que l'acide. D'ailleurs, même à l'air libre, l'ammoniaque tend toujours à s'en aller peu à peu.

En raison de l'instabilité de ce corps, je ne puis attacher qu'une confiance limitée aux résultats de son analyse. Il semble cependant que la composition de ce sel doit se rapprocher beaucoup de la suivante qui comporte une molécule d'eau de cristallisation.



Az ammoniacal déterminé par distillation et titrage par une liqueur $\frac{\text{N}}{10}$ d' $\text{SO}^4 \text{H}^2$ s'est trouvé égal à 7.36 %, la théorie voudrait 7.82 pour la formule ci-dessus, la concordance n'est qu'approchée.

Ethylisobutylacétate de calcium



Ce corps s'obtient par double décomposition entre l'éthylisobutylacétate de sodium et le chlorure de calcium. Le mélange des deux corps en solution donne immédiatement naissance à un précipité blanc qui, par agitation, ne tarde pas à s'agglomérer en une masse visqueuse de consistance emplastique.

Cette masse visqueuse est dissoute dans l'éther et la solution obtenue filtrée et évaporée à siccité donne le sel de calcium, que l'on purifie en le faisant recristalliser dans un mélange d'alcool (20 p. et d'éther (80 p.).

Ce sel est en très petits cristaux blancs, microscopiques, ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

Sa solubilité dans l'eau est très faible et présente la particularité d'être plus grande à froid qu'à chaud, propriété commune d'ailleurs à quelques sels de calcium.

Ce sel est très soluble dans l'éther, moins dans l'alcool.

Analyse : Substance 0 gr. 3586, $\text{SO}^4 \text{Ca}$: 0 gr. 1494, soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour ($\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2$) ² Ca
$\text{SO}^4 \text{Ca} \dots$	41,66	41.71

Ethylisobutylacétate de Baryum



Quoique plus soluble dans l'eau que le sel de calcium, ce produit peut s'obtenir et se purifier de la même façon, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir cristallisé.

Quand on dessèche à l'étuve le produit visqueux qu'abandonne le dissolvant employé (alcool-éther) on obtient une masse blanche hygrométrique répondant à la composition indiquée par la formule $(\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2)^2 \text{Ba}$ comme le montre l'analyse ci-dessous.

Ce sel est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Analyse : Substance 0 gr. 4224; $\text{SO}^4 \text{Ba} = 0 \text{ gr. } 2331$; soit en centièmes:

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2) \text{Ba}$
$\text{SO}^4 \text{Ba}$. . .	55,17 %	55,08 %

Ethylisobutylacétate de cuivre



Ce produit se prépare par double décomposition entre la solution de sel de sodium et le sulfate de cuivre. On le purifie avec une grande facilité, en se basant sur sa solubilité dans l'éther: on l'obtient en le faisant recristalliser dans ce véhicule, sous forme de petites aiguilles d'un beau vert, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Analyse : Substance = 0 gr. 3620; $\text{Cu O} = 0 \text{ gr. } 0814$ soit en centièmes:

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2)^2 \text{Cu}$
Cu O . . .	22,49	22,63

Ethylisobutylacetate d'argent



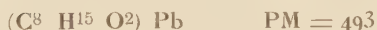
Ce corps se prépare par double décomposition entre l'éthylisobutylacétate de sodium et le nitrate d'argent. Quand on mélange les deux corps en solution aqueuse, il se forme immédiatement un précipité blanc que l'on essore, que l'on lave et que l'on sèche. On obtient ainsi l'éthyl isobutylacétate d'argent sous forme d'une poudre amorphe, blanche mais noircissant rapidement à la lumière.

On ne peut faire recristalliser le produit dans l'eau, l'alcool ou l'éther car le sel est insoluble dans ces dissolvants usuels. Mais si on le traite par de l'alcool ammoniacal il se dissout en donnant une liqueur qui abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux blancs, groupés en étoiles ne renfermant pas d'ammoniaque et constituées simplement par l'éthylisobutylacétate d'argent.

Analyse : Substance 0 gr. 3220; Ag. = 0 gr. 1380; soit en 6 centièmes.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2 \text{Ag}$
Ag.	42,86 ^o / _o	43,03 ^o / _o

Ethylisobutylacétate de Plomb



Ce sel s'obtient facilement en ajoutant une solution d'acétate neutre de plomb à la solution d'Ethylisobutylacetate de sodium. Il se forme un précipité blanc abondant que l'on essore et que l'on fait recristalliser dans l'alcool absolu; on obtient ainsi par évaporation de la solution des aiguilles blanches visqueuses au toucher quand elles sont sèches et dont la constitution répond le formule suivante: $(\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2)^2 \text{Pb}$.

Analyse : Substance = 0 gr. 4834; $\text{SO}^4 \text{Pb}$ = 0 gr. 2998 soit en centièmes:

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O}^2)^2 \text{Pb}$
$\text{SO}^4 \text{Pb}$	62,01	61,46

Chlorure d'Éthylisobutylacétyle



Ce corps se prépare suivant le procédé classique qui consiste à faire réagir sur l'acide, le trichlorure de phosphore.

Dans un ballon bien sec, surmonté d'un réfrigérant ascendant terminé lui-même par un tube droit rempli de chlorure de calcium fondu, on introduit 20 grammes d'acide éthylisobutylacétique et 10 grammes de trichlorure de phosphore. On chauffe au bain-marie pendant 4 heures, ce qui est suffisant pour que l'opération soit complète.

On sépare, après refroidissement, le chlorure d'acide formé de l'acide phosphoreux qui s'est déposé en couche sirupeuse au fond du ballon, et l'on rectifie le produit immédiatement. On recueille successivement une faible portion passant avant 170°, puis une autre fraction beaucoup plus importante, qui passe tout entière entre 170° et 174°, il ne reste dans le ballon qu'un léger résidu.

La fraction 170°-174° constitue le chlorure d'acide à peu près pur, qu'une rectification faite avec soin permet d'obtenir bouillant tout entier à 171°-172°. Rendement 77 o/o soit 18 grammes de produit pour les doses indiquées ci-dessus. Tout à fait pur ce chlorure d'acide bout à 172°, c'est un liquide incolore, soluble dans l'éther et le benzène, s'altérant rapidement sous l'action de l'air humide.

Analyse: Substance 0 gr. 2817; Ag Cl = 0 gr. 2496; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁵ O Cl
Cl	21,90 o/o	21,84 o/o

Ethylisobutylacetamide



Ce corps s'obtient en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure d'acide et, en opérant de la façon que j'ai décrite plus haut à propos de l'amide de l'acide éthylisobutylmalonique.

Cette amide débarrassée du sel ammoniac qui se forme en même temps qu'elle, est purifiée par des recristallisations dans le mélange (alcool 2 p., benzène 1 p.) ou mieux encore dans le mélange éther (1 p.) éther de pétrole (3 p.). Deux recristallisations sont nécessaires pour obtenir un produit pur, qui se présente alors sous l'aspect de petites paillettes blanches insolubles ou du moins peu solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther, beaucoup moins dans l'éther de pétrole. P. F. = 77°

Analyse : Carbone et hydrogène : Substance 0 gr. 3726 C O² = 0 gr. 9140 ; H² O = 0,4002

Dosage d'azote (Kjehldahl) : Substance 0 gr. 6155 ; SO⁴ H² $\frac{N}{10}$ sat. = 43 cc. 2 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁷ O Az H ²
C.	66,88	67,13
H.	11,93	11,89
Az	9,82	9,79

Ethylisobutylacétanilide



Ce corps, qui, nous l'avons vu plus haut a été préparé par Guye et Jeanprêtre s'obtient en faisant réagir l'aniline sur le chlorure d'acide, en solution benzénique. A 4 gr. de chlorure d'acide, en solution dans 30 grammes de Benzène on ajoute 4 grammes 80 d'aniline. La réaction est immédiate et il se fait un abondant dépôt formé d'un mélange d'anilide et de chlorhydrate d'aniline.

On se débarrasse du benzène par évaporation et l'on reprend la masse par de l'eau tiède légèrement acidulée par HCl afin de débarrasser l'anilide du chlorhydrate d'aniline et des traces d'aniline qui la souillent, on essore et l'on sèche le produit purifié. Pour l'avoir tout à fait pure on la fait recristalliser dans l'alcool à 40° on mieux encore dans l'eau qui malgré son faible pouvoir dissolvant pour cette substance est encore le véhicule qui convient le mieux pour en opérer la purification. Deux recristallisations donnent un produit qui fond à 78° (77°-78° d'après Guye et Jeanprêtre).

Ce corps est peu soluble dans l'eau, très soluble au contraire dans tous les principaux dissolvants organiques.

Analyse : (Dosage d'azote) Substance = 0 gr. 5176.

$\text{SO}^4 \text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$ saturé = 23 cc 2

soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé
		pour $\text{C}^{14} \text{H}^{21} \text{O} \text{Az}$
Az.	6.28	6.39

J'ai déterminé par la cryoscopie dans le benzène, le poids moléculaire de ce produit.

Substance = 2 gr. 6174 Benzène 118 gr.

Abaissement du point de congélation = 0° 51

PM calculé = 219 Trouvé 211.

Ethylisobutylacétonitrile



J'ai préparé ce corps par le procédé classique qui consiste à déshydrater l'amide par l'anhydride phosphorique.

Dans un ballon de Wurtz on introduit 10 grammes d'éthylisobutylacétamide et 10 grammes d'anhydride phosphorique. On agite pour bien mélanger les deux substances et l'on distille au bain d'huile, en opérant sous pression réduite, le nitrile formé dans la réaction.

Les rendements sont excellents et atteignent 90 % de la théorie en nitrile brut, que l'on purifie par distillation frac.

tionnée. Deux rectifications bien faites donnent un produit bouillant complètement à 177-177°5 qui n'est autre que l'éthylisobutylacétonitrile.

C'est un liquide incolore, d'odeur particulière, forte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

$$D_4^{20} = 0.82103 \quad D_4^{15} = 0.80681$$

Combustion. — Substance 0 gr. 2296 $\text{CO}_2 = 0 \text{ gr. } 6462$. $\text{H}_2\text{O} = 0 \text{ gr. } 2497$.

<i>Dosage d'azote :</i> Substance = 0 gr. 1574		Az. = 14°c 9
H = 758	t. = 15°5	soit en centièmes
		Calculé pour
		C ⁸ H ¹⁴ Az
C	Trouvé 76.75	76.80
H	12.08	12.00
Az	10.98	11.20

ALCOOL ÉTHYLISOBUTYLÉTHYLIQUE 2 ÉTHYL 4 MÉTHYL PENTANOL



J'ai utilisé pour la préparation de ce corps la méthode de réduction des acides décrite par Bouveault et Blanc (1).

Dans un ballon sec fermé par un bouchon livrant passage à un puissant réfrigérant ascendant et à un tube à brome on introduit une quantité de sodium correspondant à 6 atomes de métal pour une molécule d'acide à réduire. L'acide lui-même pris sous la forme d'éther éthylique est dissout dans quatre fois son poids d'alcool absolu et le mélange est peu à peu versé sur le sodium à l'aide du tube à robinet.

La réaction commence aussitôt, le sodium fond et l'on règle le débit du tube à brome de façon à maintenir la réaction aussi violente que le permet la puissance de condensation du réfrigérant. Quand tout l'éther est introduit, on chauffe le mélange

(1) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. Chim.* [3] t. XXXI 1904 p. 670 et 673.

au bain de sel pendant quelques heures en ajoutant peu à peu de l'alcool afin de dissoudre complètement le métal. On ajoute alors de l'eau en quantité suffisante pour liquéfier la masse, et l'on distille la majeure partie de l'alcool.

Le résidu est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau et l'on obtient ainsi l'alcool cherché que l'on rassemble avec de l'éther. L'alcool éthylique éliminé par distillation est rectifié de son côté très soigneusement à l'aide d'une puissante colonne à 9 boules, et l'on isole ainsi comme résidu une petite quantité d'octanol que l'on joint à celui recueilli d'autre part.

Les liqueurs éthérées, desséchées et évaporées laissent comme résidu l'octanol brut que l'on soumet à la distillation. On recueille ainsi une portion importante bouillant de 178° à 184° qui constitue le produit cherché et qu'une deuxième distillation permet de purifier complètement.

Les opérations les plus avantageuses sont celles où la quantité de produits mis en œuvre n'est pas trop grande; on obtient alors 50 % du rendement théorique. On retrouve sous forme de sel sodique, de 85 à 90 % de l'acide non transformé.

Le 2 éthyl 4 méthylpentanol est un liquide incolore de consistance légèrement huileuse, d'odeur particulière assez agréable, bouillant à $181-182^{\circ}$ sous 758^{mm}.

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

$$D_4^t = 0,8269 \quad D_4^{15} = 0,8178 \quad n = 1,41848 \quad (\text{à } 15^{\circ})$$

$$\text{Refr. moléc. calculée} = 40.447 \quad \text{Trouvée} = 40.10$$

Combustion : Substance 0 gr. 3172. $\text{CO}^2 = 0,8574$. $\text{H}^2\text{O} = 0,3995$ soit en centièmes.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{18} \text{O}$
C	73.72	73.84
H	13.96	13.84

Ce corps se combine à l'isocyanate de phényle, mais la phényluréthane formée reste sous la forme d'un liquide sirupeux incristallisable.

Méthyl chlorométhyl hexane

Chlorure dérivé de l'alcool éthylisobutyléthylque



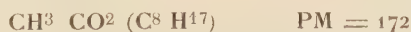
Ce corps s'obtient en chauffant en tube scellé à 120°-130° un mélange à parties égales d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant. La réaction ne porte que sur 50 % environ de l'alcool mis en œuvre, mais il est facile de séparer le chlorure de l'alcool, l'écart des points d'ébullition des deux corps étant assez considérable.

Le chlorure obtenu de cette façon se présente sous l'aspect d'un liquide incolore d'odeur particulière bouillant à 152°-154°.

Dosage du Chlore. Substance 0 gr. 1540. Ag Cl = 0 gr. 1509 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁷ Cl
Cl de Ag Cl.	24,23	23,90

Ether acétique du 2 éthyl 4 méthyl pentanol



J'ai préparé ce corps en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'alcool et en opérant de la façon suivante :

Dans un petit ballon j'introduis 8 grammes d'alcool, un léger excès d'anhydride acétique et 5 grammes d'acétate de soude fondu pulvérisé, j'agite et chauffe ensuite au bain marie pendant 4 heures.

Au bout de ce temps le liquide est versé dans l'eau et agité vigoureusement avec ce liquide, on laisse en contact une dizaine d'heures pour éliminer complètement l'anhydrique acétique et l'éther séparé de la solution aqueuse est lavé plusieurs fois à la solution de bicarbonate de potasse et finalement desséché sur

le sulfate de soude. On le purifie par 2 distillations successives, et l'on obtient ainsi 5 grammes 50 d'éther pur bouillant à 188°-189°.

C'est un liquide, incolore, peu mobile, d'odeur fruitée.

$$D_4^0 = 0,8836 \quad D_4^{15} = 0,8716 \quad n = 1,41446$$

Réfr. moléculaire trouvée: 49,36 Calculée: 49,838

Combustion : Substance = 0 gr. 2820; CO² = 0 gr. 7206; H²O = 0 gr. 3023; soit en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²
C.	69,68	69,76
H.	11,90	11,62

ÉTHYLISOBUTYLACÉTALDÉHYDE



Comme on l'a vu plus haut Sommelet a décrit cette aldéhyde qu'il a obtenue dans l'action de l'acide oxalique sur l'éthylisobutylethoxyméthylcarbinol. Je l'avais obtenue presque à la même époque en oxydant par l'acide chromique l'octanol que j'ai décrit plus haut.

Voici comment j'ai opéré: Dans un petit ballon de Wurtz, j'introduis 10 grammes d'alcool que je chauffe au bain d'huile vers 150°, puis à l'aide d'un tube à brome j'introduis goutte à goutte dans l'alcool la quantité suffisante de mélange chromique pour oxyder tout l'alcool. La réaction commence aussitôt et l'aldéhyde ne tarde pas à distiller au fur et à mesure de sa production accompagnée d'eau et d'un peu d'alcool entraîné.

On sépare l'eau; et l'aldéhyde desséchée sur de l'acétate de soude fondu, est purifiée par une première distillation; on recueille ainsi 6 gr. 50 d'aldéhyde brute bouillant de 155 à 160°, il reste dans le ballon un faible résidu bouillant beaucoup plus haut, et qui doit vraisemblablement renfermer l'acétal dioctylique correspondant. On combine l'aldéhyde au bisulfite de soude

et le produit essoré est décomposé par la soude étendue. On rassemble l'aldéhyde à l'éther et les liqueurs étherées recueillies sont desséchées et distillées pour éliminer le dissolvant. L'aldéhyde qui reste passe à la distillation tout entière à 155°-156° (H = 766), c'est un liquide incolore d'odeur forte, s'oxydant rapidement à l'air.

Analyse : Substance 0 gr. 3127 ; C O² = 0 gr. 8583 ; H² O = 0 gr. 3577 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C	74,86	75,00
H	12,70	12,5

Semicarbazone : L'insolubilité de cette aldéhyde fait que l'on éprouve quelques difficultés à la combiner à la semicarbazide, il faut opérer en milieu alcoolique. On obtient dans ces conditions un produit qui recristallise bien dans l'éther de pétrole ou le mélange éther-éther de pétrole et se présente alors sous l'aspect de petits cristaux blancs fondant à 97°-97°5.

Dosage d'azote (Kjehldahl) : Substance 0 gr. 2560 ; SO⁴ H₂ N/10 saturé = 41 cc.15 ; soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ O Az ³
Az. . . .	22,50	22,70

2 ÉTHYL 4 MÉTHYL PENTANE



J'ai obtenu ce carbure en utilisant l'action de l'eau sur l'organomagnésien obtenu en partant du chlorure que je viens de décrire.

Dans un ballon j'introduis de l'éther absolu et 1 gr. 50 de magnésium en ruban, puis peu à peu 10 grammes de chlorure d'octyle, la réaction qu'il faut amorcer avec un grain d'iode continue d'elle-même surtout en chauffant légèrement le ballon au bain marie. Quand tout le magnésium est disparu, toute la

masse est coulée sur de la glace pilée et traitée par $\text{SO}^4 \text{H}^2$ pour dissoudre la magnésie. Le carbure est rassemblé avec de l'éther et séparé ainsi de la liqueur aqueuse. On sèche les liqueurs étherées, et on évapore le dissolvant. Finalement, le carbure est soumis à la distillation, on recueille une portion principale bouillant de 110° à 120° , et qu'il faut rectifier deux fois pour l'avoir bouillant de 115° à 117° . Le rendement en produit pur est assez faible, 30 o/o.

Ce carbure est un liquide incolore, d'odeur faible, mobile, bouillant à 115° - 117° .

$$D_4^{20} = 0.7282$$

$$D_4^{20} = 0.7165$$

Combustion: Substance 0 gr. 2114 $\text{CO}^2 = 0.6524$
 $\text{H}^2 \text{O} = 0$ gr. 3017: soit en centièmes:

		Calculé
		pour
		$\text{C}^8 \text{H}^{18}$
	Trouvé	
C	84.17	84.21
H	15.86	15.79

CONCLUSIONS

En résumé. On voit qu'il est possible, par des réactions simples et de rendement avantageux, d'obtenir, en partant d'un terme *unique*, convenablement choisi, dans une série, les autres termes répondant aux différentes fonctions simples de la même série.

C'est ainsi qu'en partant de l'acide éthylisobutylacétique j'en ai successivement préparé :

Les éthers éthylique et méthylique ainsi que les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, de calcium, de baryum, de cuivre et d'argent.

L'action du chlorure de phosphore sur l'acide m'a donné le chlorure d'acide, dont je me suis servi pour obtenir l'amide, l'anilide et le nitrile correspondant.

La réduction de l'acide par la méthode de Bouvault m'a donné l'alcool éthylisobutylethylique dont j'ai préparé l'éther acétique et le chlorure.

L'oxydation ménagée de l'alcool m'a donné l'aldéhyde éthylisobutylacétique

Enfin l'action de l'eau sur le magnésien du chlorure d'alcool, m'a permis de préparer le carbure base de la série : le 2 *Ethyl* 4 *Méthylpentane*.

L'acide éthylisobutylacétique, dont je suis parti comme matière première, ayant été préparé à l'aide de l'acide éthylisobutylmalonique, encore non décrit, j'en ai profité pour faire accessoirement l'histoire de cet acide et de quelques uns de ses dérivés immédiats, parmi lesquels je citerai les éthers éthylique et méthylique, un certain nombre de sels, le chlorure, l'amide et l'anilide.

J'avais choisi comme sujet d'expériences, un corps à chaîne plusieurs fois ramifiée. Autant que j'en puis juger, cette ramification de la chaîne ne paraît pas être un obstacle à l'accomplissement régulier des réactions que nous avons effectuées, réactions, qui nous ont permis d'enrichir de quelques corps nouveaux et intéressants le domaine de la riche et féconde chimie des composés du carbone.

Vu :

Le Directeur de l'Ecole,

GUIGNARD.

Vu, BON A IMPRIMER :

Le Président de la Thèse,

BÉHAL.

Vu ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LA BIBLIOGRAPHIE

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique . .	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Bulletin de la Société Chimique de Paris.	<i>Bull. Soc. Chim.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie .	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.	<i>D. Ch. G.</i>
Journal für Praktische Chemie. . . .	<i>Journ. f. Prakt. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie.	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal of Chemical Society	<i>Chem. Soc.</i>
The Journal of the American chemical Society	<i>Am. Chem. Soc.</i>
American Chemical Journal	<i>Am. Chm. Journ.</i>

ERRATA :

Page 26 (titre), *au lieu de :*

DIANILIDE DE L'ACIDE ETYLISOBUTYLMALONIQUE
lire :

DIANILIDE DE L'ACIDE ETHYLISOBUTYLMALONIQUE

Page 44 (titre), *au lieu de :*

ETYLISOBUTYLACÉTALDÉHYDE
lire :

ETHYLISOBUTYLACÉTALDÉHYDE

